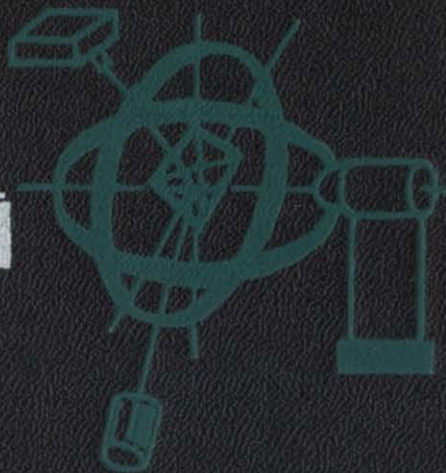


ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ



ПРЕЦИЗИОННЫЙ  
РЕНТГЕН-  
ДИФРАКЦИОННЫЙ  
ЭКСПЕРИМЕНТ



*Handwritten signature or mark.*

ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

ПРЕЦИЗИОННЫЙ  
РЕНТГЕН-  
ДИФРАКЦИОННЫЙ  
ЭКСПЕРИМЕНТ



# **ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕН- ДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ**

Под редакцией Л. А. Асланова

**ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
1989**

ББК 24.5

П 74

УДК 539.261+539.262

Авторы:

Л. А. Асланов, Г. В. Фетисов, А. В. Лактионов, В. Т. Марков,  
В. В. Чернышев, С. Г. Жуков, А. П. Нестеренко, А. И. Чуличков,  
Н. М. Чуличкова

Рецензенты:

доктор геол.-мин. наук Д. Ю. Пушаровский,  
доктор физ.-мат. наук В. И. Фадеева

Печатается по постановлению

Редакционно-издательского совета  
Московского университета

П 74 Прецизионный рентгендифракционный эксперимент / Под ред.

Л. А. Асланова. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - 220 с.

ISBN 5-211-01213-5.

В пособии изложены методики прецизионного рентгеноструктурного анализа, появившиеся и показавшие свою эффективность в 80-е годы. Рассмотрены математические модели процессов взаимодействия рентгеновских лучей с монокристаллами, статистический метод испытания стабильности дифрактометров, конструкция дифрактометра, предназначенного для исследования структуры веществ во внешних полях.

Пособие рассчитано на студентов старших курсов и на аспирантов, специализирующихся по курсу "Рентгендифракционные методы исследования структуры кристаллов", на преподавателей, включающих в лекционные и семинарские курсы элементы прецизионного рентгеноструктурного анализа, а также на специалистов, применяющих прецизионный рентгеноструктурный анализ в своей работе.

077(02)-89-Заказная

ISBN 5-211-01213-5

ББК 24.5

© Издательство Московского  
университета, 1989

Содержание

Предисловие.....	7
Тема 1. ПОДГОТОВКА МОНОКРИСТАЛЬНОГО ДИФРАКТОМЕТРА К ПРЕЦИЗИОННОМУ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ ЭКСПЕРИМЕНТУ.....	10
1.1. Юстировка гониометра.....	11
1.2. Однородность пучка рентгеновских лучей.....	14
1.3. Настройка детектора.....	16
1.3.1. Мертвое время и коэффициент ослабления фильтра.....	17
1.3.2. Однородность детектора.....	19
1.4. Контроль стабильности дифрактометра.....	22
1.4.1. Основы статистического метода контроля стабильности.....	23
1.4.2. Практическое применение метода.....	26
1.4.2.1. Стабильность детектора и источника рентгеновских лучей.....	29
1.4.2.2. Выявление люфтов.....	30
Литература.....	32
Тема 2. ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ.....	34
2.1. Соотношения между угловыми поворотами на дифрактометре и перемещениями в обра- тном пространстве.....	36
2.2. Влияние параметров дифракционного экспе- римента на распределение интенсивности в в пространстве поворотов.....	39
2.3. Преобразования данных между типами скани- рования и закон регулирования интервалов сканирования и апертуры детектора.....	46
2.4. Определение параметров сканирования.....	50
2.5. Съемка анизотропно мозаичных и расщепленных кристаллов.....	56
2.6. Применение двумерных распределений для измерения интегральных интенсивностей.....	61
Литература.....	63
Тема 3. ПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕФЛЕКСОВ НА ДИФРАКТОМЕТРЕ.....	64
3.1. Методы аппроксимации в профильном анализе.....	65

3.2.	Аппроксимация аналитическими функциями.....	68
3.2.1.	Программа <i>APPROX</i> .....	69
3.2.2.	Экспериментальная проверка метода.....	72
	Литература.....	76
Тема 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ..... 77		
4.1.	Постановка задачи редукции для идеального кристалла.....	81
4.2.	Постановка задачи редукции для мозаичного кристалла.....	82
4.3.	Постановка задачи редукции для мозаичного кристалла с учетом ТДР.....	83
4.4.	Построение модели брэгговского профиля отражения от идеального кристалла.....	84
4.5.	Учет мозаичности в модели брэгговского рассеяния.....	88
4.6.	Моделирование профиля теплового диффузного рассеяния.....	91
4.7.	Обработка результатов дифракционных измерений.....	95
4.7.1.	Определение функции мозаичности кристалла.....	95
4.7.2.	Редукция для модели $[A, E]$ .....	97
4.7.3.	Редукция для модели $[A, f_0, F, E]$ .....	99
4.7.4.	Решение задачи редукции для идеального кристалла.....	103
4.7.5.	Решение задачи редукции для мозаичного кристалла с учетом ТДР.....	104
4.8.	Надежность математической модели измерений.....	106
4.8.1.	Надежность модели $[A, E]$ .....	106
4.8.2.	Надежность модели $[A, f_0, F, E]$ .....	109
	Литература.....	109
Тема 5. ПОПРАВКА НА ПОГЛОЩЕНИЕ С УЧЕТОМ НЕОДНОРОДНОСТИ ПУЧКА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ..... 111		
5.1.	Метод расчета.....	113
5.2.	Программная реализация расчета.....	117
5.3.	Экспериментальная реализация метода.....	118
5.3.1.	Определение функции $f(y, z)$ .....	118
5.3.2.	Определение размеров и формы кристалла.....	119
5.4.	Примеры применения метода.....	120
	Литература.....	125

Тема 6. УСТРАНЕНИЕ ЭФФЕКТА ОДНОВРЕМЕННЫХ ОТРАЖЕНИЙ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ..... 126		
6.1.	Экспериментальные методы устранения эффекта Реннингера.....	126
6.2.	Вычислительные методы устранения одновременных отражений.....	127
6.3.	Теоретические основы алгоритма программы <i>SMLT</i> .....	128
6.3.1.	Анализ геометрических условий возникновения многоволновой дифракции.....	128
6.3.2.	Энергетические ограничения.....	131
6.4.	Практическая реализация метода.....	133
6.4.1.	Режимы работы программы.....	133
6.4.2.	Работа с программой <i>SMLT</i> .....	135
6.5.	Последовательность операций при работе с методикой в общем случае.....	136
6.6.	Примеры применения метода.....	137
	Литература.....	138
Тема 7. КОРРЕКЦИЯ ТЕПЛОГО ДИФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ..... 140		
7.1.	Общие положения.....	141
7.2.	Метод вычисления $a(\vec{n})$ .....	142
7.3.	Программа <i>IDSCOR</i> .....	143
7.4.	Практическое применение.....	144
	Литература.....	145
Тема 8. ВВЕДЕНИЕ ПОПРАВОК НА ЭКСТИНКЦИЮ..... 147		
8.1.	Обозначения.....	148
8.2.	Способы задания эллипсоидов.....	149
8.3.	Основные понятия теории экстинкции.....	151
8.4.	Аппроксимация Беккера-Коппенса.....	156
8.4.1.	Вторичная изотропная экстинкция в сферическом кристалле.....	156
8.4.2.	Изотропная первичная экстинкция.....	157
8.4.3.	Анизотропная экстинкция.....	158
8.4.4.	Ограничения аппроксимационных формул Беккера-Коппенса.....	158
8.5.	Формализм Н. Попа.....	158
8.5.1.	Общий случай анизотропной экстинкции, закон Гаусса.....	159
8.5.2.	Общий случай анизотропной экстинкции, закон Лоренца.....	160

8.5.3.	Предельные случаи анизотропной вторичной экстинкции.....	161
8.5.4.	Изотропная вторичная экстинкция.....	161
8.5.5.	Предельные случаи изотропной вторичной экстинкции.....	161
8.5.6.	Первичная экстинкция.....	162
8.5.7.	Ограничения аппроксимационных формул Н.Попа.....	162
8.6.	Приближение Н.М.Олехновича для первичной экстинкции.....	162
8.7.	Метод наименьших квадратов.....	163
8.8.	Общие замечания о работе программ по учету экстинкции.....	164
8.9.	Примеры практического применения.....	164
Приложение 1.....		167
Приложение 2.....		169
Приложение 3.....		176
Литература.....		176
Тема 9.	ДЕФЕКТНОСТЬ ОБРАЗЦА В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ.....	178
9.1.	Дефекты в кристаллах.....	179
9.1.1.	Природа возникновения дефектов в кристаллах.....	179
9.2.	Механизмы влияния дефектов кристаллической решетки на дифракцию рентгеновских лучей.....	189
9.2.1.	Экстинкция и дефектность образца.....	195
9.3.	Способы оценки дефектности кристалла.....	202
9.4.	Особенности подготовки образцов для прецизионных рентгеноструктурных исследований.....	207
9.5.	Резюме.....	208
Литература.....		209
Тема 10.	РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ НА СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ.....	211
10.1.	Конструкция и геометрия дифрактометра.....	211
10.2.	Основные характеристики дифрактометра РМД.....	216
Литература.....		219
Заключение.....		220

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние два десятилетия в связи с совершенствованием экспериментального оборудования и вычислительной техники в рентгеноструктурном анализе выделились два направления. Первое из них - это расшировка структуры кристаллов с уточнением позиций атомов, которая решает задачи, необходимые химикам-синтетикам и условно может быть названа рутинным рентгеноструктурным анализом. Второе направление связано с исследованием распределения электронной плотности, динамики колебаний атомов в кристалле, заселенности атомных позиций и тому подобных тонких эффектов. Оно относится к области прецизионного рентгеноструктурного анализа, требует особо тщательного проведения эксперимента, часто на специальном оборудовании и в строго контролируемых условиях, а также более совершенных и сложных методов обработки экспериментальных данных.

Прецизионный рентгеноструктурный анализ является значительно более трудоемким по сравнению с рутинным анализом и требует значительно более высокой квалификации исследователя. Для получения точных значений модулей структурных амплитуд кроме прецизионного проведения измерений необходима специальная обработка полученных результатов и коррекция систематических искажений экспериментальных данных эффектами, свойственными дифракционному эксперименту.

Прецизионный рентгеноструктурный анализ, как правило, используется для решения фундаментальных проблем и задач, связанных с разработкой материалов с заданными свойствами для применения в новой технике. В связи с этим существует потребность в объяснении особенностей взаимодействия электромагнитных, магнитных и электрических полей с кристаллами при разных температурах. В качестве примера можно привести одну из новейших задач - исследование влияния локализованных (стереоактивных) электронных пар (ЛЭП) на структуры кристаллов и фазовые переходы второго рода (см., [Schubert K.//Z.Krist. 1987. Vol.179. №1-4. 187-203]). По-видимому, весьма распространенным явлением, определяющим некоторые свойства веществ, может быть изменение положений ЛЭП в кристаллах под внешним воздействием. Хотя атомная структура часто остается неизменной, происходит перераспределение электронной плотности, которое может быть зарегистрировано. Прецизионный рентгеноструктурный анализ, в данном случае - единственный метод, позволяющий продвинуться в понимании законов образования структур большого числа веществ, в которых ЛЭП наряду с остовами атомов определяют кристаллические структуры.

Потребность измерения кристаллов под воздействием внешних полей поставила вопрос о получении полного набора интегральных интенсивностей при условии воздействия внешнего поля на образец в

течение всего эксперимента вдоль одного и того же кристаллографического направления. Это привело к созданию рентгеновского монокристалльного дифрактометра новой конструкции, при разработке которого исходной позицией было требование не неподвижности источника излучения, а минимальное число степеней свободы у исследуемого кристалла с тем, чтобы можно было использовать любые необходимые средства внешнего воздействия на исследуемый объект.

Предлагаемое учебно-методическое пособие по существу является продолжением и дополнением учебного пособия Л.А.Асланова "Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа" (М.:1983), но отличается от последнего тем, что в нем изложены методы и описаны программы для ЭВМ, созданные авторами. Исключение составляет тема 9, в которой требования к подготовке образцов анализируются преимущественно на основе литературных данных. Впервые в литературе по рентгеновской дифрактометрии рассматривается подход к обработке результатов измерения с привлечением математического моделирования процесса измерений и метода математической редукции экспериментальных данных к виду, который они имели бы при измерении на дифрактометре с заданной инструментальной функцией. Этот перспективный подход существенно расширяет возможности и точность рентгеноструктурного анализа, позволяя по новому решать задачи введения поправок на экстинкцию и тепловое диффузное рассеяние. Книга написана коллективом химиков, физиков и математиков, работающих над проблемами прецизионного рентгеноструктурного анализа. Л.А.Асланов и Г.В.Фетисов принимали участие в написании всех тем этой книги; А.В.Лактионов - 2 и 4 тем; В.Т.Марков - 1 и 5; В.В.Чернышев - 6 и 8; С.Г.Жуков - 2,5,7; А.П.Нестеренко - 3 и 6; А.И.Чуличков и Н.М.Чуличкова - 4 темы.

Изложенные в данной книге результаты являются плодом совместной работы с нашими коллегами. Мы очень благодарны за взаимопольное сотрудничество заведующему лабораторией Ленинградского института ядерной физики АН СССР В.А.Трунову и заведующему кафедрой физического факультета МГУ профессору Ю.П.Пытьеву. Авторы постоянно пользовались помощью инженеров и научных сотрудников С.Ю.Кима, И.Б.Застенкера, В.Б.Рыбакова, В.А.Приемшова, Я.А.Касмана, А.П.Булкина. Мы приносим всем свою признательность за конструктивное отношение к преодолению трудностей, встретившихся в процессе работы.

Перед началом чтения просим студентов и всех читателей этого пособия обратить внимание на то, что несмотря на стремление авторов сохранить постоянство обозначений во всех темах, иногда приходилось одинаковыми символами обозначать в разных темах разные величины, поскольку число рассматриваемых величин значительно превосходило

число букв латинского и греческого алфавитов.